



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Hiroyuki NAGASAWA

Appln. No.: 09/924,872

Group Art Unit: 2812

Confirmation No.: 3695

Examiner: UNKNOWN

Filed: August 09, 2001

For: SILICON CARBIDE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

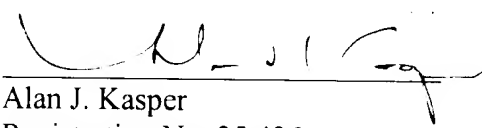
Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

  
Alan J. Kasper  
Registration No. 25,426

Enclosures: Japan 2000-242171

Date: 10/1/01

#3/PD  
11/27/01



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-242171

出 願 人

Applicant(s):

ホーヤ株式会社

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3065920

【書類名】 特許願

【整理番号】 H0Y0664

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00  
H01L 29/78

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号ホーヤ株式会社内

【氏名】 長澤 弘幸

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091362

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100090136

【弁理士】

【氏名又は名称】 油井 透

【選任した代理人】

【識別番号】 100105256

【弁理士】

【氏名又は名称】 清野 仁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013675

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特 2 0 0 0 - 2 4 2 1 7 1

【物件名】            要約書    1  
【プルーフの要否】    要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に気相又は液相から薄膜を析出させて炭化珪素を形成する炭化珪素製造方法において、

基体上に珪素層を形成する珪素層形成工程と、

前記珪素層に N, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Se, Zn, O, Au, V, Er, Ge, Fe から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を不純物として添加する不純物添加工程と、

前記不純物が添加された珪素層を炭化して不純物が添加された炭化珪素層を形成する炭化工程とを有することを特徴とする炭化珪素の製造方法。

【請求項 2】 前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程を化学気相成長法を用いて基体上に薄膜をエピタキシャル成長をさせながら行い、前記珪素層形成工程における珪素原料としてシラン系又はジクロロシラン系ガスを用い、前記炭化工程における炭素原料として不飽和炭化水素ガスを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 3】 前記珪素層形成工程後に、不純物添加工程を行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 4】 前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 5】 前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行いつつ、これら工程を開始した一定時間後に炭化工程を行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 6】 前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程によって薄膜状の炭化珪素を形成する一連の単位工程を繰り返し行うことにより、目的の厚さの炭化珪素層を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 7】 前記各単位工程において添加する不純物量を変えることによ

って、厚さ方向に不純物濃度が異なる炭化珪素層を形成することを特徴とする請求項 6 に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 8】 得られる炭化珪素の不純物濃度が、 $1 \times 10^{13} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする請求項 1 ～ 7 に記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 9】 得られる炭化珪素の厚さ方法における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^4 \sim 4 \times 10^{24} / \text{cm}^4$  の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 10】 前記基体は少なくともその表面が単結晶珪素、立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素で構成されており、前記基体表面に形成される炭化珪素が立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 11】 基体上に炭化珪素層を形成した後に、基体を除去してウエハ状の炭化珪素を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 12】 単位工程における不純物添加工程で添加する不純物の種類を変えることによって炭化珪素層中に p n 接合を設けることを特徴とする請求項 6 ～ 11 のいずれかに記載の炭化珪素製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 ～ 12 の炭化珪素製造方法によって製造された炭化珪素を種結晶に用いて気相成長法、昇華再結晶法、又は、液相成長法によって炭化珪素を成長させることを特徴とする炭化珪素製造方法。

【請求項 14】 厚さ方向における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{22} / \text{cm}^4 \sim 4 \times 10^{24} / \text{cm}^4$  である層領域を有する炭化珪素。

【請求項 15】 請求項 1 ～ 13 に記載の製造法によって製造された炭化珪素を用いたことを特徴とする半導体装置。

【請求項 16】 請求項 14 に記載の炭化珪素を用いたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイスの基板材料やセンサーとして、半導体製造装置の部材として、半導体素子製造工程におけるダミーウエハに用いられる炭化珪素薄膜やインゴットあるいは構造体として、太陽電池として、さらには、X線マスクとして用いることができる炭化珪素製造方法及び炭化珪素並びにこの炭化珪素を用いた半導体装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

炭化珪素は2.2 eV以上の広い禁制帯幅を有する半導体であり、熱的、化学的、機械的にも安定な結晶である。また、熱伝導率も高いため、高周波、大電力、高温などの条件下での半導体素子材料としての応用が期待されている。

## 【0003】

炭化珪素の製造方法としては、加熱したコークス表面で珪素を反応させ、コークス表面に炭化珪素を析出させる方法（アチエーソン法）やアチエーソン法により生成した炭化珪素を加熱して昇華させ、再結晶化させる方法（昇華法、改良レーリー法）、炭素るつぽ中で珪素を融解させ、るつぽ内の浮遊炭素と珪素とを反応させつつ引き上げをおこなう液相成長法などが知られている。

## 【0004】

さらに高純度で結晶欠陥の少ない炭化珪素膜を得る方法としては、炭素源のガスと珪素源のガスを常圧または減圧雰囲気中で熱的に反応させ、基板表面に析出させる化学的気相堆積法（CVD法）、基板表面に珪素源分子と炭素源分子とを交互に吸着させ、炭化珪素を基板の結晶性を引き継ぎつつエピタキシャル成長させる原子層エピタキシー法（ALE法）が用いられている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、炭化珪素を半導体デバイスの材料として用いる場合、不純物の制御は極めて重要である。たとえば、ディスクリットタイプのパワー半導体デバイス（ショットキーバリアダイオードなど）のサブストレートとして炭化珪素を用いる場合、デバイスがオン状態の際の直列抵抗（オン抵抗）は素子内部での電力損

失につながるため、極力低減しなければならない。このようなオン抵抗低減のため、サブストレートには最大  $10^{21}/\text{cm}^3$  もの不純物添加が要求される。

【0006】

一方、半導体デバイスの降伏電圧は、一般には不純物濃度の $-0.5$ 乗に比例するため、デバイス内部において電界が集中する部分の不純物濃度は  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  以下まで低減しなければならない。珪素を素材とした半導体デバイスを作製する場合には、不純物の添加法として熱拡散法が用いられる。熱拡散法とは、被添加基板表面に不純物を塗布、または被添加基板を不純物雰囲気中に曝しつつ、加熱することにより、所望の不純物を基板内部に拡散させることにより添加する方法である。しかしながら、炭化珪素中における不純物の拡散係数は珪素のそれに比べて著しく低く、半導体デバイスを作製できるほど（深さ  $1\mu\text{m}$  以上、添加濃度範囲  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ）不純物を添加することが不可能である。

【0007】

炭化珪素に対して、このような広範囲にわたる不純物濃度を制御するため、炭化珪素にはイオン注入法による不純物添加が施される。しかしながら、イオン注入法は不純物添加の深さ分布が注入イオンの飛程に制限されるため、たとえば特表平11-503571号公報にあるように、炭化珪素の半導体層へのドーパント導入方法は、低温で半導体層へドーパントをイオン注入する工程において非晶質表面近接層を形成させるように実施し、この工程の後で表面近接層に続く半導体層の非注入下層中にドーパントが拡散する高温での半導体層の焼鈍工程を実施しなければならない。しかも、本方法を用いたとしてもサブストレート全体への高濃度不純物添加は困難である。

【0008】

また、注入イオンの電氣的活性化が不十分であったり、イオン注入により炭化珪素内部に結晶欠陥が生じてしまうため、たとえば、特開平12-068225号公報に記載の発明のように炭素（C）原子を付加的にイオン注入することで、炭化珪素に注入したアクセプター原子の電氣的活性化率を向上するとともに熱処理による拡散を抑制したり、特開平10-256173号公報にあるように、炭



化珪素基板の珪素面上に  $\text{SiO}_2$  からなるマスクを形成し、不純物元素として窒素をイオン注入した後に、珪素面に垂直な方向のイオン注入（チャネリング注入）および（0001）珪素面に垂直な方向から  $7^\circ$  傾斜した方向のイオン注入（ランダム注入）を行う必要がある。さらには、特開平 1 1 - 1 2 1 3 9 3 号公報に述べられているように炭化ケイ素半導体にリン原子を高温でイオン注入する際に、そのイオン注入の温度が  $1200^\circ\text{C}$  以上である炭化ケイ素半導体へのリン原子不純物をドーピングする方法をとらなければならない。

## 【0009】

例えば、サブストレート全体にわたる不純物添加を実施する際には、炭化珪素形成と同時に不純物を添加する方法（*in-situ* ドーピング）も用いられるが、この際には添加する不純物源や濃度に制限が加えられる。例えば、特開平 0 9 - 0 6 3 9 6 8 号公報に開示の発明においては、炭素と珪素とを含んだガスを流すと同時にホウ素を含んだガスを流すことにより p 型炭化珪素半導体層を気相成長する際に、結晶成長に寄与する炭素の供給量  $Q_c$  と、結晶成長に寄与する珪素の供給量  $Q_{si}$  との間に、 $1 < Q_c / Q_{si} < 5$  の関係を満たすことが要求されている。

## 【0010】

また、形成された p 型炭化珪素半導体層においては、成分元素である炭素の原子密度  $d_c$  と珪素の原子密度  $d_{si}$  との間に、 $1 < d_c / d_{si} \leq 32 / 31$  の制限がある。または、特表平 1 0 - 5 0 7 7 3 4 号公報に述べられているように、CVD プロセス又は昇華プロセスにおいて、炭化珪素単結晶のドーピングにその分子中で少なくとも 1 個のホウ素原子が少なくとも 1 個の炭素原子に化学的に結合されている有機ホウ素化合物を使用する際の有利な有機ホウ素化合物はトリアルキルホウ素である。

## 【0011】

*In-situ* ドーピングによって不純物である窒素濃度を広範囲で変化させようとする場合、たとえば *Appl. Phys. Lett.* 65 (13), 26 (1994) に述べられているように、炭化珪素中において結晶格子の占有率が N と競合関係に有る C の濃度を変化させる方法も報告されているが、この場合

、結晶格子位置に納まるN濃度がC濃度に対して敏感に変化するため、炭化珪素成長時の珪素源とC源の組成比を厳密に制御する必要があり、本方法を量産化に適応することは困難である。

【0012】

また、昇華再結晶法により不純物を導入する場合には、あらかじめ原料となる炭化珪素粉体と不純物源（A1，B等）を一定割合で混合し、これを昇華させて種結晶上に再結晶化させるが、昇華温度における不純物源の蒸気圧が炭化珪素の蒸気圧を大きく上回るため、炭化珪素成長初期には不純物濃度が高く、成長終了時には不純物源が揮発して無くなってしまうため、不純物濃度の低い炭化珪素が形成される。

【0013】

このため、昇華再結晶化法により形成した炭化珪素をスライスして炭化珪素基板を得ようとしても、基板間の不純物濃度ばらつき（抵抗率のばらつき）が大きくなり、安定したデバイス特性が得られない。また、昇華再結晶化法により成長される炭化珪素表面は必ずしも平坦でないため、急峻なpn接合部や平滑なpn接合部を得ることは難しい。

【0014】

さらに、従来の気相成長法で炭化珪素を成長しつつ不純物を導入する場合（in-situドーピング）には、炭化珪素成長と同時に不純物の取り込みが進行するため、たとえば、成長中に不純物原料を切り替えてpn接合を得ようとしても、反応系中にある程度の不純物ガスが滞留するため、明確な（急峻な濃度勾配を有する）pn接合を得ることができない。また、接合部近辺にはドナー不純物とアクセプター不純物との両者が存在するため、補償度が高くなり、接合における移動度を高めることが困難である。さらには、原料ガスの流れ等により面内の不純物濃度が不均一になってしまい、大面積にわたって面内の不純物濃度を均一にすることは困難であった。そのため、厳密な不純物濃度の制御を行うことができず、歩留まり良く所望の不純物濃度分布を有する炭化珪素を得ることができなかった。

【0015】

本発明は、上述の問題点を克服するためになされたものであり、不純物源や不純物濃度に対する制限もしくは不純物添加範囲の深さ制限等を受けることなく、直径4インチ以上の大面積にわたり高い制御性のもとで不純物添加をおこないつつ、十分な生産性のもとで製造を可能とする炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置を提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決するための手段として、第1の手段は、

基体上に気相又は液相から薄膜を析出させて炭化珪素を形成する炭化珪素製造方法において、

基体上に珪素層を形成する珪素層形成工程と、

前記珪素層にN, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Se, Zn, O, Au, V, Er, Ge, Feから選ばれる少なくとも1種類の元素を不純物として添加する不純物添加工程と、

前記不純物が添加された珪素層を炭化して不純物が添加された炭化珪素層を形成する炭化工程とを有することを特徴とする炭化珪素の製造方法である。

第2の手段は、

前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程を化学気相成長法を用いて基体上に薄膜をエピタキシャル成長をさせながら行い、前記珪素層形成工程における珪素原料としてシラン系又はジクロロシラン系ガスを用い、前記炭化工程における炭素原料として不飽和炭化水素ガスを用いることを特徴とする第1の手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第3の手段は、

前記珪素層形成工程後に、不純物添加工程を行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする第1又は第2の手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第4の手段は、

前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行い、しかる後、炭化工程を行うことを特徴とする第1又は第2の手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第5の手段は、

前記珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行いつつ、これら工程を開始した一定時間後に炭化工程を行うことを特徴とする第 1 又は第 2 の手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 6 の手段は、

前記珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程によって薄膜状の炭化珪素を形成する一連の単位工程を繰り返し行うことにより、目的の厚さの炭化珪素層を形成することを特徴とする第 1 ～第 5 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 7 の手段は、

前記各単位工程において添加する不純物量を変えることによって、厚さ方向に不純物濃度が異なる炭化珪素層を形成することを特徴とする第 6 の手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 8 の手段は、

得られる炭化珪素の不純物濃度が、 $1 \times 10^{13} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする第 1 ～第 7 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 9 の手段は、

得られる炭化珪素の厚さ方法における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^4 \sim 4 \times 10^{24} / \text{cm}^4$  の範囲になるように不純物添加量を制御することを特徴とする第 1 ～第 8 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 10 の手段は、

前記基体は少なくともその表面が単結晶珪素、立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素で構成されており、前記基体表面に形成される炭化珪素が立方晶炭化珪素又は六方晶炭化珪素であることを特徴とする第 1 ～第 9 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 11 の手段は、

基体上に炭化珪素層を形成した後に、基体を除去してウエハ状の炭化珪素を形成することを特徴とする第 1 ～第 10 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 1 2 の手段は、

単位工程における不純物添加工程で添加する不純物の種類を変えることによって炭化珪素層中に p n 接合を設けることを第 6 ～ 第 1 1 のいずれかの手段にかかる炭化珪素製造方法である。

第 1 3 の手段は、

第 1 ～ 第 1 2 の手段にかかる炭化珪素製造方法によって製造された炭化珪素を種結晶に用いて気相成長法、昇華再結晶法、又は、液相成長法によって炭化珪素を成長させることを特徴とする炭化珪素製造方法である。

第 1 4 の手段は、

厚さ方法における不純物濃度勾配が、 $1 \times 10^{22} / \text{cm}^4 \sim 4 \times 10^{24} / \text{cm}^4$  である層領域を有する炭化珪素である。

第 1 5 の手段は、

第 1 ～ 第 1 3 の手段にかかる炭化珪素製造法によって製造された炭化珪素、又は、第 1 4 の手段にかかる炭化珪素を用いたことを特徴とする半導体装置である。

#### 【 0 0 1 7 】

上述の第 1 ～ 第 5 の手段によれば、珪素に不純物を添加してからこれを炭化することにより、不純物を含む炭化珪素を形成していることから、炭化珪素に不純物を添加する従来の場合に比較して、所望の高い濃度の不純物を容易にかつ正確に添加することが可能になった。すなわち、一般的に、炭化珪素に添加できる不純物濃度は限られているのに対して、珪素には比較的自由に不純物を添加できる。上記手段は、この点に着目したもので、上記手段により、炭化珪素における不純物の拡散係数と固溶度の限界を超えた高濃度の不純物添加が実現できる。また、上記手段によれば、最終的に炭化珪素層中に取り込まれる不純物量は、あらかじめ珪素に添加した不純物量に一致するため、炭化珪素中の不純物量は珪素層形成時の不純物添加条件（たとえば、不純物の供給量や供給時間）によって、厳密に制御することが可能である。しかも、既に形成された炭化珪素に対する不純物の拡散係数は、珪素に対する拡散係数をはるかに下回るため、炭化珪素成長中のインナーディフュージョンなどにより不純物の濃度分布が乱れることも防がれる

。したがって、不純物の添加範囲は、あらかじめ形成する珪素層の厚さにより精密に制御することが可能である。これにより、例えば、厚さ  $1\ \mu\text{m}$  以上の領域にわたって第 8 の手段に規定されるような、極めて広い範囲の不純物濃度の炭化珪素を容易に得ることができる。これにより、半導体デバイスとして広い応用が可能になる。

なお、上述の珪素層形成工程及び不純物添加工程は、いずれも、炭素原料の不存在下で行うことが重要である。炭素原料の不存在下であれば、不純物添加工程を珪素層形成工程と同時に進めてもよいし、珪素層形成工程の後に進めてもよい。いずれにしても、炭化工程は、珪素層形成工程及び不純物添加工程よりも後で行なうことが必須である。その理由は以下の通りである。

すなわち、珪素層が形成された基体上に炭素原料と不純物原料とを同時に導入すると、不純物が添加されるよりも、炭化珪素が形成される方が優勢になる。これは、珪素表面の炭化は表面反応なのに対し、不純物の拡散は時間の平方根に比例する現象であるため、炭化現象の方が短時間で完了するためである。それゆえ、炭素の存在下では十分な不純物添加はできない。さらに、基板表面には炭素原料が優先的に吸着するため、不純物原料が基板内部に拡散することが阻まれる。

従って、十分な不純物を添加するためには、炭素原料の不存在下で不純物原料を珪素層の形成された基体に導入する必要がある。なお、この場合、珪素原料と不純物原料とは同時に導入してもよい。

そして、不純物元素が添加された珪素層が形成された後に、炭素原料を基体上に導入するようにすればよい。この炭化工程の際には、炭素原料と共に不純物原料が導入されていてもよい。これは不純物原料と炭素原料が同時に存在しても、炭化が優先的に起こると考えられるので、結果的に炭素原料が単独で導入された場合と同じとなるからである。

また、炭化工程において、所定の範囲の流量比（炭素原料と珪素原料の付着係数比によって決まる）であれば、炭素原料と共に珪素原料が存在していてもかまわない。これは、その流量比の範囲の場合には、基板表面に炭素原料が吸着層を形成し、炭素原料と珪素原料とを同時に供給してもそれ以上炭化珪素が形成されることがない状態にすることができるからである。

気相又は液相から薄膜を析出する具体的手段としては、例えば、化学的気相堆積（成長）法（CVD法）、分子線エピタキシー法（MBA法）、液相エピタキシー法（LPE法）等がある。

基体としては、少なくとも表面に珪素、炭化珪素、TiC、サファイヤ等を用いることができる。

添加する不純物としては、N, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Se, Zn, O, Au, V, Er, Ge, Feが挙げられる。このうち、アクセプターとしてP型半導体を形成するものとして、III族元素であるB, Al, Ga, Inが、ドナーとしてn型半導体を形成するものとして、V族元素であるN, P, As, Sbが、電子親和力の差により禁制帯に準位を形成し、電気抵抗を変化させるものとして、IV族元素であるSeが挙げられる。また、その他として深い準位を形成し、少数キャリアのライフタイムや抵抗率を変化させるものとしてZn, O, Au, V, Ge, Feが挙げられる。

上記不純物は、単独で使用しても、複数を同時に使用してもよい。例えば、同じタイプの不純物であっても、禁制帯中に形成する準位が異なり、温度に対する抵抗率の変化が異なるため、ある温度での抵抗率を調整したい場合、複数種の不純物を同時に添加する。例えば、上記のV族元素から任意の2つを選択し、これを同時に添加する。例えば、NとPとを添加する。

また、ドナーとアクセプターとを同時に添加して、キャリアを補償させることにより、抵抗率を増加させることができる。これにより、例えば、PINダイオードのi層を形成することができる。例えば、ドナーのNとアクセプターのBを同時に添加する。また、結晶成長中にどうしても入り込んでしまう不純物による抵抗率の増加を相殺するために、その不純物とは逆の性質を持つ不純物を添加したり、ドナーとアクセプターを同時に添加する際に、入り込んでしまう不純物の性質を相殺するように調整してこれらを添加することにより、抵抗率の高い炭化珪素を形成することができる。

珪素層形成工程、不純物添加工程及び炭化工程は、気相又は液相への原料の供給を制御することにより行うことができる。例えば、炭化珪素の原料に対して混入する不純物源の濃度比を変えたり、不純物を混入する時間を調節する。

また、シラン系ガス又はジクロロシラン系のガスとしては、ジクロロシラン、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、ヘキサクロロシラン等がある。また、不飽和炭化水素ガスとして、アセチレン、エチレン、プロパン等がある。これらの原料を用いることにより、炭化珪素の形成温度が低く、ガス流量比変化の許容幅が大きく、得られる炭化珪素の結晶性も良好なものとすることができる。

第2の手段によって製造する場合には、反応時の基板等の基体の温度を900～1400℃、好ましくは1000～1400℃にする。反応温度が高すぎると、基体として珪素を用いた場合に珪素が解け出してしまい、反応温度が低すぎると、反応速度が著しく遅くなるからである。

また、第6の手段によれば、任意の濃度プロファイルを有する不純物添加層形成が実現できる。また、この方法を用いた場合、不純物としては珪素中に拡散する不純物であれば一切の制約を受けずに用いることができる。

第7の手段によれば、任意の濃度勾配を有するものを得ることができる。すなわち、従来得ることができなかったような急な濃度勾配、例えば、第9の手段に規定されるような急な濃度勾配を有するものも容易に得ることができる。

第10の手段によれば、良好な炭化珪素が得られる。また、例えば、炭化珪素基板上に炭化珪素を形成した場合にはそのまま半導体用炭化珪素基板として利用できる。ここで、基体の炭化珪素としては、アチーソン法や昇華再結晶法で形成した炭化珪素も用いることができる。また、珪素の表面を炭化したものでもよい。

この場合、基体としては、例えば、表面の結晶法線軸をわずかに傾けた基板（オフ角を導入した基板）を用いることができる。このような基板としては、表面法線軸を $[001]$ から $[110]$ 方向にわずかに傾けた珪素（100）基板があげられる。また、基板として、表面に一方向に平行に延びる複数の起伏を設けた基板を用いることもできる。例えば、（001）面で、ある基板表面に $[011]$ 方位に平行に延びる起伏を設けた珪素基板や、立方晶炭化珪素基板等が挙げられる。この場合、形成させる炭化珪素層の欠陥を低減することが可能になり、高品質な炭化珪素を得ることができる。

第11の手段によれば、所望の均一な不純物濃度、あるいは、所望の厳密に制



御された不純物濃度分布を有する炭化珪素半導体ウエハが得られる。基体の除去は、基体として例えば珪素基板を用いた場合には、基板上に炭化珪素層を形成した後に、基板をエッチング、切断による方法等で除去する。基板上に炭化珪素層を厚く形成した場合には、この形成した炭化珪素層をワイヤソー等の手段で切断、スライスしてウエハを得る。この場合、ウエハの直径が6インチの場合には、厚さを0.65mmとし、ウエハの直径が5インチの場合には、厚さを0.5mmとし、ウエハの直径が4インチ又は3インチの場合には、厚さを0.36mm程度とする。このような大面積で比較的厚い場合でも、ウエハ全体に正確に制御された不純物濃度を得ることができる。具体的には、直径4インチ以上にわたる面内全体の不純物濃度のばらつきを5%以下に、厚さ方向全体にわたる不純物濃度のばらつきを5%以下にできる。なお、ここで、不純物濃度のばらつき(%)は、不純物濃度のばらつき =  $\{(\text{最高濃度} - \text{最低濃度}) / \text{平均濃度}\} \times 100$  (%) の式で求められる。さらには、不純物濃度勾配も第9の手段あるいは第14の手段に範囲で正確に制御して設けることができる。

第12の手段によれば、不純物濃度をそれぞれ正確に制御したpn接合が再現性よく得ることができるので、所望の半導体装置を歩留まり良く大量に製造することを可能にする。

第13の手段によれば、種結晶として用いる炭化珪素の不純物濃度を適度に設定することにより、その電気抵抗率を適切な値に制御し、これにより、結晶成長中におけるパーティクルの付着を防止することができ、結果として良質な炭化珪素インゴットを得ることを可能にする。

第14の手段によれば、厚さ方向に濃度勾配を有する炭化珪素を厚さ方向に多数のスライス片に切断形成することにより、所望の濃度のスライス片を容易に得ることができる。これにより、半導体の内部電界の制御幅が広がり、半導体デバイスの動作特性を設計する上で極めて有利になる。

第15の手段によれば、高速、高耐圧、高効率のパワー半導体等を得ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

## (実施例 1)

図 1 は実施例 1 にかかる炭化珪素製造方法を実施するための C V D 装置の概略構成を示す図、図 2 は実施例 1 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。以下、図 1、図 2 を参照にしながら実施例 1 にかかる炭化珪素製造方法を説明し、あわせて、本発明の実施例にかかる炭化珪素を説明する。なお、この実施例は、珪素層形成工程後に、不純物添加工程を行い、しかる後、炭化工程を行うようにした例である。

## 【 0 0 1 9 】

図 1 において、C V D 装置 1 0 は、成膜室 1 内には、ガス導入パイプ 2 がその先端ノズル 2 a が成膜室 1 の中央部に位置するように略垂直に立てた状態に設けられ、このガス導入パイプ 2 の先端部には、プレート 3 とが取り付けられている。プレート 3 の下側には、このプレート 3 上に配置される基板 4 等を加熱するための加熱手段 5 が設けられている。なお、基板 4 は本発明における基体を構成するものである。ガス導入パイプ 2 のガス供給側は、成膜室 1 の外部に設けられ、バルブ 2 b, 2 c, 2 d, 2 e を介してそれぞれ、 $H_2$ ガス、 $N_2$ ガス、 $SiH_2Cl_2$ ガス及び $C_2H_2$ ガス供給源に接続されている。また、成膜室 1 には、排気パイプ 6 が接続され、この排気パイプ 6 が圧力調整バルブ 7 を介して図示しない排気ポンプ等に接続されて成膜室 1 内を排気できるようになっている。

## 【 0 0 2 0 】

上述の C V D 装置 1 0 は、公知のいわゆるコールドウォールタイプの減圧 C V D 装置であり、プレート 3 上に配置した基板 4 を加熱手段 5 によって適宜の温度に加熱し、排気パイプ 6 によって成膜室 1 内の排気を行うとともに、ガス導入パイプ 2 のノズル 2 a から、適宜のガスを供給し、成膜室 1 内に適宜の気相を形成することによって、基板 4 上に薄膜を成長させるものである。

## 【 0 0 2 1 】

上述の減圧 C V D 装置 1 0 によって、次のようにして、炭化珪素を製造する。ここで、基板 4 として、直径が 6 インチであり、結晶の { 0 0 1 } 面が表面に現れる単結晶珪素基板を用る。そして、前処理としてこの珪素基板表層を炭化し、基板上に成長させる炭化珪素層と珪素基板との間にバッファ層として薄い炭化珪

素層を形成することにより、結晶性のよい炭化珪素層を成長できるようにする。すなわち、排気パイプ 6 を通じて成膜室 1 内を排気し、バルブ 2 b 及びバルブ 2 e を開いて、 $H_2$ ガスを 200 s c c m、 $C_2H_2$ ガスを 50 s c c m それぞれを導入して、成膜室 1 内を 100 m T o r r になるようにするとともに、加熱手段 5 によって基板 4 の温度を約 1 分間で 1200℃まで加熱する。これによって、基板 4 の表層をあらかじめ炭化しておく。この処理が終了したら、バルブ 2 e を閉じて $C_2H_2$ ガスの導入を一旦止める。以後は、基板温度を維持したままで $H_2$ ガスを常時 200 s c c m 流しつつ、成膜室 1 内の圧力が 60 m T o r r となるように排気パイプ 6 を通じての圧力調整バルブ 7 による排気量をコントロールすることによって圧力調整を行いながら以下の成膜操作をする。

## 【 0 0 2 2 】

図 2 に示したように、まず、バルブ 2 c を開いて供給量 30 s c c m で  $SiH_2Cl_2$  ガスを 5 秒間供給する（珪素層の形成）。次に、バルブ 2 c を閉じて  $SiH_2Cl_2$  ガス供給を止め、バルブ 2 d を開いて供給量 50 s c c m で  $N_2$  ガスを 5 秒間供給する（珪素層への N（ドナー）添加）。次いで、バルブ 2 d を閉じて  $N_2$  ガス供給を止め、バルブ 2 e を開いて供給量 10 s c c m で  $C_2H_2$  ガスを 5 秒間供給する（N 添加された珪素層の炭化）。以上の一連の工程（珪素層の形成工程、珪素層への N 添加工程及び N 添加された珪素層の炭化工程）を単位工程とすると、この単位工程を 2000 回繰り返す。これにより、基板 4（珪素基板）上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素膜が形成される。

## 【 0 0 2 3 】

上記炭化珪素膜の成長に要した時間は 8.3 時間である。成長の結果、基板 4（珪素基板）上には 54  $\mu m$  の単結晶炭化珪素半導体膜が形成された。基板 4（珪素基板）上に成長した炭化珪素中の N 濃度を S I M S（2 次イオン質量分析法）により測定した結果、 $7.4 \times 10^{19} / cm^3$  で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $7.2 \times 10^{19} / cm^3$  であることが分かった。さらに、この炭化珪素の抵抗率は 0.007  $\Omega cm$  であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも 3.7% であった。

## 【 0 0 2 4 】

## (実施例 2)

図 3 は実施例 2 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図 3 を参照にしながら実施例 2 にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪素製造方法は、上述の実施例 1 の炭化珪素製造方法における単位工程が異なるほかはほぼ同一の構成を有するので、以下では、上記単位工程を中心説明し、共通する部分の説明は省略する。なお、この実施例は、珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行い、しかる後、炭化工程を行うようにした例である。

## 【 0 0 2 5 】

図 3 に示したように、この実施例の単位工程は、まず、バルブ 2 c を開いて供給量 3 0 s c c m で  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスを 5 秒間供給する（珪素層の形成）と同時に、バルブ 2 d を開いて供給量 5 0 s c c m で  $\text{N}_2$  ガスを 5 秒間供給する（珪素層への N（ドナー）添加）。すなわち、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスとを同時に 5 秒間供給することによって、珪素層の形成と、珪素層への N（ドナー）添加とを同時に行う。次いで、バルブ 2 c 及びバルブ 2 d を閉じて  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス及び  $\text{N}_2$  ガスの供給を止め、バルブ 2 e を開いて供給量 1 0 s c c m で  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガスを 5 秒間供給する（N 添加された珪素層の炭化）。以上の単位工程を 2 0 0 0 回繰り返す。これにより、基板 4（珪素基板）上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素半導体膜が形成される。

## 【 0 0 2 6 】

炭化珪素の成長に要した時間は 5. 6 時間である。成長の結果、基板 4（珪素基板）上には  $54\text{ }\mu\text{m}$  の単結晶炭化珪素が得られた。珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物を SIMS（2 次イオン質量分析法）により測定した結果、実施例 1 と同量の  $\text{N}_2$  供給量であるにもかかわらず、炭化珪素中の N 濃度は  $7.4 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $7.2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は  $0.007\text{ }\Omega\text{cm}$  であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも 3. 7 % であった。こ

の実施例によれば、珪素層の堆積工程と珪素層への不純物添加工程が時間的に重なっても、分離しても、本発明の効果は変わらないことが明らかとなった。又、実施例 1 に比較して短い時間で同様の炭化珪素半導体が得られる。

# 【 0 0 2 7 】

## （実施例 3）

図 4 は実施例 3 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図 4 を参照にしながら実施例 3 にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪素製造方法も、上述の実施例 1 の炭化珪素製造方法における単位工程が異なるほかはほぼ同一の構成を有するので、以下では、上記単位工程を中心説明し、共通する部分の説明は省略する。なお、この実施例は、珪素層形成工程と不純物添加工程とを同時に行いつつ、これら工程を開始した一定時間後に炭化工程を行うようにした例である。

# 【 0 0 2 8 】

図 4 に示したように、この実施例の単位工程は、まず、バルブ 2 c を開いて供給量 3 0 s c c m で  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスを連続して供給する（珪素層の形成）と同時に、バルブ 2 d を開いて供給量 5 0 s c c m で  $\text{N}_2$  ガスを連続して供給する（珪素層への N（ドナー）添加）。すなわち、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスとを同時に継続して供給することによって、珪素層の形成と、珪素層への N（ドナー）添加とを継続的に行う。次に、上記  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスとの供給開始時点から 5 秒経過後にバルブ 2 e を開いて供給量 1 0 s c c m で  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガスを 5 秒間供給する（N 添加された珪素層の炭化）。この場合、 $\text{C}_2\text{H}_2$  ガス供給時においても、上記  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスとの供給は継続する。

# 【 0 0 2 9 】

以上の単位工程を 2 0 0 0 回繰り返す。これにより、基板 4（珪素基板）上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素半導体膜が形成される。炭化珪素の成長に要した時間は 5. 6 時間である。成長の結果、基板 4（珪素基板）上には 5 4  $\mu\text{m}$  の単結晶炭化珪素が得られた。珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物を SIMS（2 次イオン質量分析法）により測定した結果、実施例 1 と同量の  $\text{N}_2$  供給量であるにもかかわらず、炭化珪素中の N 濃度は  $7. 3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$

で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $7.2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は $0.007 \Omega \text{cm}$ であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも3.7%であった。この実施例によれば、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 供給と $\text{N}_2$ 供給を連続し、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 供給を間欠的に行っても、実質的に炭化珪素中への不純物添加は、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 供給時（珪素層の炭化時）には起こっておらず、不純物添加過程と炭化過程が時間的に分離していることがわかる。また、この実施例によっても、実施例1に比較して短い時間でほぼ同様の炭化珪素半導体を得られる。また、この実施例によれば、他の実施例に比較してガス供給の制御を単純にできる。

## 【0030】

## （実施例4）

次に、図5は実施例4にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図5を参照にしながら実施例4にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪素製造方法は、上述の実施例3の炭化珪素製造方法における単位工程において、 $\text{N}_2$ ガスを供給する代わりに $\text{BCl}_3$ ガスを $20 \text{ sccm}$ 供給することによって、珪素層に添加する不純物として、N（ドナー）の代わりに、B（アクセプター）を添加するようにした点、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ガス供給量を $5 \text{ sccm}$ とした点を除く外は実施例3と同じであるので、詳細説明は省略する。

## 【0031】

炭化珪素の成長に要した時間は5.6時間である。成長の結果、基板4（珪素基板）上には $54 \mu\text{m}$ の単結晶炭化珪素が得られた。珪素基板上に成長した炭化珪素中のB濃度をSIMS（2次イオン質量分析法）により測定した結果、 $1.3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における正孔濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $1.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は $0.01 \Omega \text{cm}$ であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも3.7%であった。

## 【0032】

## (実施例 5)

次に、図 6 は実施例 5 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。図 6 を参照にしながら実施例 5 にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この実施例の炭化珪素製造方法は、上述の実施例 3 の炭化珪素製造方法における単位工程において、 $N_2$ ガスの供給量 ( $f_n$ ) を変えるとともに、 $SiH_2Cl_2$ ガスと $N_2$ ガスとの供給開始時点から $C_2H_2$ ガスの供給を開始する時点間での時間 ( $t_s$ ) を変えて多数の炭化珪素半導体を成膜した外は実施例 3 と同じであるので、詳細説明は省略する。

## 【0033】

図 7 は  $t_s$  と  $f_n$  を変化させて成膜した多数の炭化珪素半導体中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。図 7 に示されるように、電子濃度は  $t_s$  と  $f_n$  の双方に比例しており、その値は  $3 \times 10^{14} / cm^3$  から  $1.8 \times 10^{20} / cm^3$  のデバイス化が可能な範囲で高精度の制御が可能であることが判明した。さらに、 $t_s$  を 10 秒以上に延長することにより、さらに高い電子密度を達成でき得ることもわかる。

## 【0034】

## (実施例 6)

次に、基板 4 (単結晶珪素基板) 上に、 $p-n$  接合を有する半導体装置を形成する例を実施例 6 として掲げる。この実施例は、上述の実施例 3 の方法における単位工程を 1000 回行って基板 4 上に  $n$  型半導体を形成し、次に、実施例 4 の方法における単位工程を 1000 回行うことによって、上記  $n$  型半導体の上に  $p$  型半導体を形成して、基板 4 上に  $p-n$  接合された厚さ  $54 \mu m$  の炭化珪素半導体を形成するものである。形成時間は 5.6 時間である。成膜条件は、単位工程の回数を除いてはそれぞれ実施例 3、4 と同じである。

## 【0035】

次に、基板 4 (単結晶珪素基板) を  $HF$  と  $HNO_3$  の混合溶液を用いて除去し、炭化珪素半導体の上面側 ( $p$  タイプ側) と下面側 ( $n$  タイプ側) に  $Ni$  の電極を蒸着する。次いで、上面、下面の電極に導線を接着し、直流電圧を印可しつつ、 $p-n$  接合部の容量を測定した。印加電圧は  $-10 V$  から  $+10 V$  の直流であり

、容量測定は1MHzの交流電圧(0.2V)を用いた。印加電圧に対する容量変化から、本方法にて形成されたpn接合部のビルトインポテンシャルは1.56Vであることが見出され、pn接合部の不純物濃度勾配が $1.4 \times 10^{24}/\text{cm}^4$ であることが算出された。次に、上部電極をマイナス側とし下部電極をプラス側とし炭化珪素半導体内のpn接合に電圧を印可したところ、3Vで降伏現象が観測された。

## 【0036】

## (実施例7)

この実施例は、上述の実施例の方法で製造した炭化珪素を種結晶に用いて、昇華再結晶法によって炭化珪素を製造する例である。以下説明する。まず、上述の実施例5の方法を用い、形成される炭化珪素の抵抗率が $0.001\Omega\text{cm}$ になるようにfn又はtsの値を設定して口径6インチの珪素基板上に口径6インチの立方晶炭化珪素の第1の種結晶を形成する。同様に、形成される炭化珪素の抵抗率が $50\Omega\text{cm}$ になるようにfn又はtsの値を設定して口径6インチの珪素基板上に口径6インチの立方晶炭化珪素の第2の種結晶を形成する。

## 【0037】

次に、上記種結晶たる炭化珪素が形成された基板を黒鉛製のるつぽに下向きに設置し、るつぽ下部にSiCパウダーを挿入し、パウダー温度を $2400^\circ\text{C}$ 、基板温度を $2000^\circ\text{C}$ としてSiCパウダーを昇華させ、基板上にSiCを再結晶化させた。この場合、基板表面とパウダー上部との間隔を100mmとする。SiCの成長速度は $0.5\text{mm/hr}$ である。

## 【0038】

10mm成長後の表面を $500^\circ\text{C}$ の熔融KOHで10分エッチング処理し、表面のエッチピット密度を測定したところ、第1の種結晶(抵抗率が $0.001\Omega\text{cm}$ )を用いた場合には、 $10/\text{cm}^2$ 以下であるのに対し、第2の種結晶(抵抗率が $50\Omega\text{cm}$ )を用いた場合には、 $3500/\text{cm}^2$ となった。すなわち、抵抗率を著しく低く押さえることにより、昇華再結晶化におけるパーティクル(主として原料の炭化珪素粉)の静電気による付着を抑えることができ、欠陥濃度が著しく低い、口径6インチ、厚さ10mmの高品位の立方晶炭化珪素インゴット



トが得られる。

【0039】

次に、比較のために、同様の条件下で、市販の6H-SiC（マイクロパイプ濃度 $100/\text{cm}^2$ 、口径2インチ、抵抗率 $40\Omega\text{cm}$ ）を基板にしてSiCを昇華再結晶化させたところ、表面のエッチピット密度は $1000/\text{cm}^2$ 、パーティクル数は $3000/\text{cm}^2$ であった。

【0040】

以上のように、上記実施例によれば、とpn接合部において $10^{24}/\text{cm}^4$ を超える急峻な不純物濃度勾配が形成できる。また、上述の実施例5に示したように、不純物濃度を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲で制御良く変化し得ることから、濃度勾配も $10^{17}/\text{cm}^4$ から $10^{24}/\text{cm}^4$ の範囲で制御可能であることは自明であり、半導体デバイスのpn接合部において3から10000Vの広い範囲で降伏電圧を制御可能であることが明らかである。

【0041】

以上、実施例に基づいて説明したように、本発明を用いると、広い範囲での不純物濃度制御および不純物濃度勾配制御が高精度で可能となり、半導体デバイスのビルトインポテンシャルや降伏電圧を高精度で制御することが可能となる。また、本発明の効果は不純物として $\text{N}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ を用いた場合に限られたものではなく、珪素に対して拡散し得る不純物であれば、一切の制限なく、本発明の効果が発現する。また、炭化珪素の原料としては、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{C}_2\text{H}_2$ を用いたが、その他基板上に珪素を析出させる原料と、この珪素を炭化させ得る炭素源を組み合わせることにより、本発明の効果が発現する。

【0042】

炭化珪素の成長温度としては $1200^\circ\text{C}$ を用いたが、これも珪素源の分解ならびに珪素層の炭化が起こり得る温度 $900^\circ\text{C}$ 以上であれば、本発明の効果が発現し得る。炭化珪素成長時のガス供給時間に関しても本発明の実施例に限られるものではなく、所望の炭化珪素膜厚を得るための必要なガス導入時間、ガス導入回数を選択することができる。炭化珪素の結晶相としても立方晶に限るものではなく、六方晶系や菱面体晶系の炭化珪素であっても、本発明の効果は何ら変わるも

のではない。

【0043】

さらに、上述の実施例では、気相成長法による場合の例を掲げたが、本発明は、液相成長法にも適用できる。液相成長法による場合は、はじめに基板表面をSi融液に接触させ、基板表面にSi層を成長させた後、このSi層を不純物雰囲気中に露出させ（例えば、不純物雰囲気の気相や不純物を含んだSi融液）、Si層中に不純物を拡散させ、次いで、不純物を含んだSi表面を炭化水素雰囲気中に露出させる。これにより、液相成長法によっても、気相成長法と同様の効果を与えることができる。また、上記実施例では、不純物濃度勾配を $1.4 \times 10^{24} / \text{cm}^4$ にした例を掲げたが、本発明の方法によれば、不純物濃度勾配を $1 \times 10^{18} / \text{cm}^4 \sim 4 \times 10^{24} / \text{cm}^4$ の範囲内で任意に選定することができることが確認されている。以下、本発明との比較のために、従来の製造方法の具体例を比較例として掲げる。

【0044】

（比較例1）

この比較例は、実施例1における単位工程が異なるほかは実施例1と同様の成膜条件で成膜を行うものである。すなわち、図8に示すように、実施例1における単位工程を繰り返す代わりに、 $\text{H}_2$ ガス、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ガス、 $\text{N}_2$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスを同時に連続して60分間供給することによって、炭化珪素形成と同時に不純物添加も行うようにしたものである。各ガスの供給量は、実施例1と同じである。

【0045】

これにより、 $77 \mu\text{m}$ の立方晶炭化珪素半導体膜を基板4（単結晶珪素基板）上にを得た。珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物をSIMS（2次イオン質量分析法）により測定した結果、炭化珪素中のN濃度は $3.2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における電子濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $2.7 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は $0.42 \Omega \text{cm}$ であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも8.2%であった。

## 【 0 0 4 6 】

この比較例 1 から、明らかなように、上述の実施例によれば、一旦基板上に珪素層を形成し、形成と同時に不純物を添加した後に、不純物を含んだ珪素層を炭化するようにしていることから、炭化珪素形成と同時に不純物を添加した場合に比べて、同量の不純物ガス導入量であっても不純物濃度は 3 桁以上高くなり、炭化珪素の抵抗率を著しく低減することが可能となる。

## 【 0 0 4 7 】

## (比較例 2)

この比較例は、上述の比較例 1 において、図 9 に示すように、 $N_2$ ガスの供給の代わりに  $BCl_3$ ガスを 20 s c c m 供給するようにしたほかは比較例 1 と同じである。これにより、珪素層に添加する不純物として、N (ドナー) の代わりに、B (アクセプター) を添加するようにした点を除く外は比較例 1 と同じであるので、詳細説明は省略する。

## 【 0 0 4 8 】

これにより、 $77 \mu m$  の立方晶炭化珪素膜を珪素基板上に得た。珪素基板上に成長した炭化珪素中の不純物を SIMS (2 次イオン質量分析法) により測定した結果、炭化珪素中の B 濃度は  $2.2 \times 10^{16} / cm^3$  で均一に分布していることが判明した。また、この炭化珪素中の室温における正孔濃度をホール効果を用いて測定したところ、 $7.5 \times 10^{15} / cm^3$  であることが分かった。また、この炭化珪素の抵抗率は  $1.74 \Omega - cm$  であった。不純物濃度のばらつきは、面内、厚さ方向とも 8.2 % であった。

## 【 0 0 4 9 】

この比較例 2 から、明らかなように、上述の実施例によれば、一旦基板上に珪素層を形成し、形成と同時に不純物を添加した後に、不純物を含んだ珪素層を炭化するようにしていることから、炭化珪素形成と同時に不純物を添加した場合に比べて、同量の不純物ガス導入量であっても不純物濃度は 3 桁以上高くなり、炭化珪素の抵抗率を著しく低減することが可能となる。

## 【 0 0 5 0 】

## (比較例 3)

次に、図 1 0 を参照にしながら比較例 3 にかかる炭化珪素製造方法及び炭化珪素を説明する。この比較例の炭化珪素製造方法は、上述の比較例 1 の炭化珪素製造方法における  $N_2$  ガスの供給量 ( $f_n$ ) を変えて多数の炭化珪素半導体を成膜した外は比較例 1 と同じであるので、詳細説明は省略する。

## 【 0 0 5 1 】

図 1 1 は  $f_n$  を変化させて成膜した多数の炭化珪素半導体中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。図 1 1 に示されるように、電子濃度は  $f_n$  によって増加する傾向があるが、その関係は比例関係ではなく、 $f_n$  の増加に伴い、電子濃度の増加傾向が鈍化する傾向にある。また、本比較例における電子濃度の可変範囲は  $1 \times 10^{13} / \text{cm}^3$  から  $4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  程度であり、上述の実施例の場合に比較して狭く、半導体デバイスの製造には不十分である。

## 【 0 0 5 2 】

## (比較例 4)

次に、基板 4 (単結晶珪素基板) 上に、 $p-n$  接合を有する半導体装置を形成する比較例を比較例 4 として掲げる。この比較例は、上述の比較例 1 の方法を 3 0 分行って基板 4 上に  $n$  型半導体を形成し、次に、比較例 3 の方法を 3 0 分行うことによって、上記  $n$  型半導体の上に  $p$  型半導体を形成して、基板 4 上に  $p-n$  接合された厚さ  $77 \mu\text{m}$  の炭化珪素半導体を形成するものである。成膜条件は、成膜時間を除いてはそれぞれ比較例 1、2 と同じである。

## 【 0 0 5 3 】

次に、基板 4 (単結晶珪素基板) を  $\text{HF}$  と  $\text{HNO}_3$  の混合溶液を用いて除去し、炭化珪素半導体の上面側 ( $p$  タイプ側) と下面側 ( $n$  タイプ側) に  $\text{Ni}$  の電極を蒸着する。次いで、上面、下面の電極に導線を接着し、直流電圧を印加しつつ、 $p-n$  接合部の容量を測定した。印加電圧は  $-10 \text{ V}$  から  $+10 \text{ V}$  の直流であり、容量測定は  $1 \text{ MHz}$  の交流電圧 ( $0.2 \text{ V}$ ) を用いた。印加電圧に対する容量変化から、本方法にて形成された  $p-n$  接合部のビルトインポテンシャルは  $0.92 \text{ V}$  であることが見出され、 $p-n$  接合部の不純物濃度勾配が  $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^4$  であることが算出された。次に、上部電極をマイナス側とし下部電極をプラス側とし炭化珪素内の  $p-n$  接合に電圧を印加したところ、 $124 \text{ V}$  で降伏現象が

観測された。

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、基体上に気相又は液相から薄膜を析出させて炭化珪素半導体を形成する炭化珪素製造方法において、基体上に珪素層を形成する珪素層形成工程と、前記珪素層にN, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Se, Zn, O, Au, V, Er, Ge, Feから選ばれる少なくとも1種類の元素を不純物として添加する不純物添加工程と、前記不純物が添加された珪素層を炭化して不純物が添加された炭化珪素層を形成する炭化工程とを有することを特徴とするもので、これにより、不純物源や不純物濃度に対する制限もしくは不純物添加範囲の深さ制限等を受けることなく、高い制御性のもとで不純物添加をおこないつつ、十分な生産性のもとで製造を可能とする炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置を得ているものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1にかかる炭化珪素製造方法を実施するためのCVD装置の概略構成を示す図である。

【図2】

実施例1にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図3】

実施例2にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図4】

実施例3にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図5】

実施例4にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図6】

実施例5にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図7】

t s と f n を変化させて成膜した多数の炭化珪素中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。

【図 8】

比較例 1 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図 9】

比較例 2 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図 1 0】

比較例 3 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【図 1 1】

$f_n$  を変化させて成膜した多数の炭化珪素中の電子濃度を観測した結果を示すグラフである。

【図 1 2】

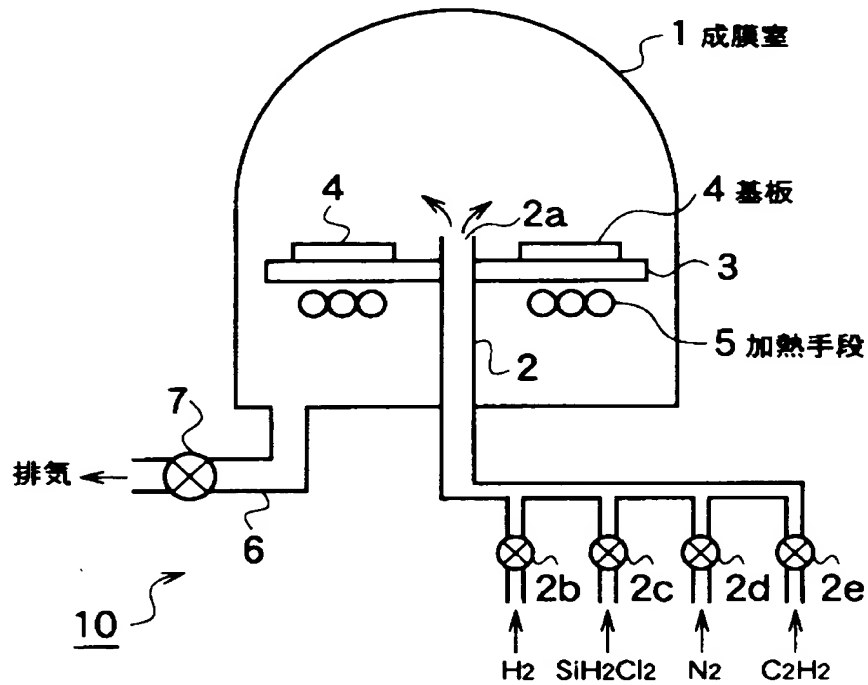
比較例 4 にかかる炭化珪素製造方法の原料ガス供給タイミングの説明である。

【符号の説明】

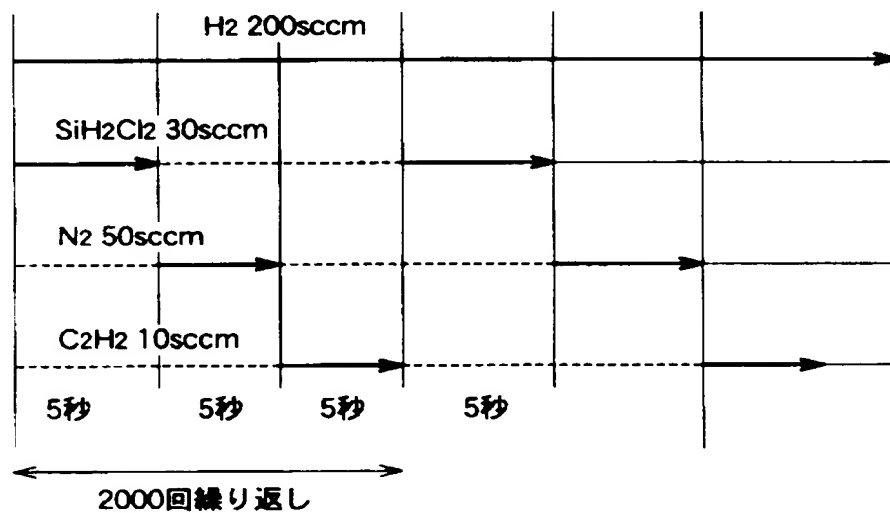
1 … 成膜室、 2 … ガス導入パイプ、 3 … プレート、 4 … 基板、 5 … 加熱手段、  
6 … 排気パイプ。

【書類名】 図面

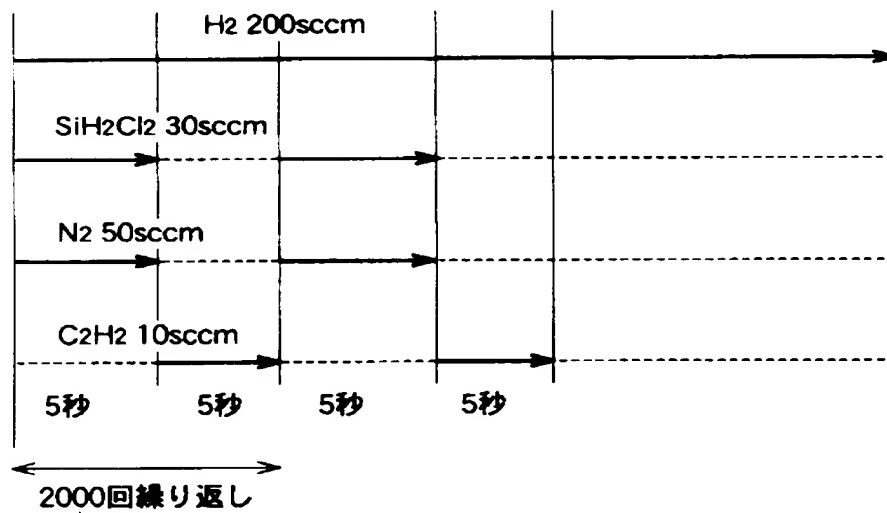
【図 1】



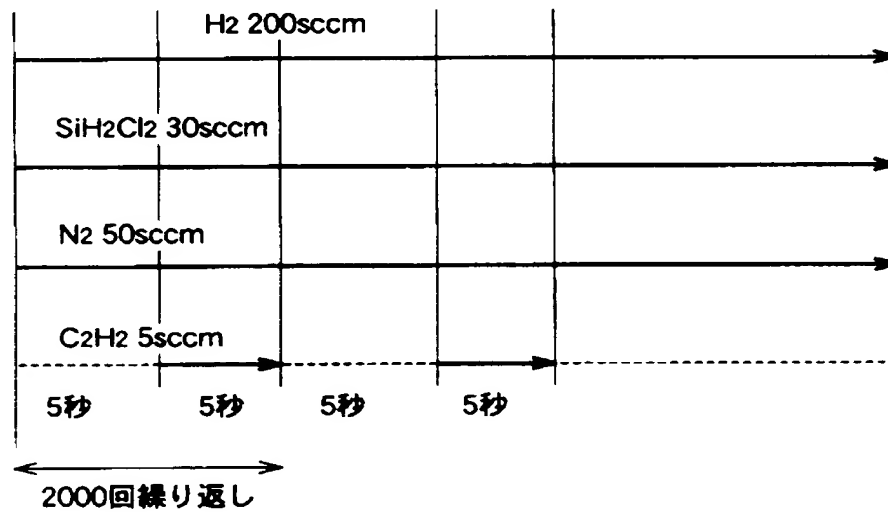
【図 2】



【図 3】

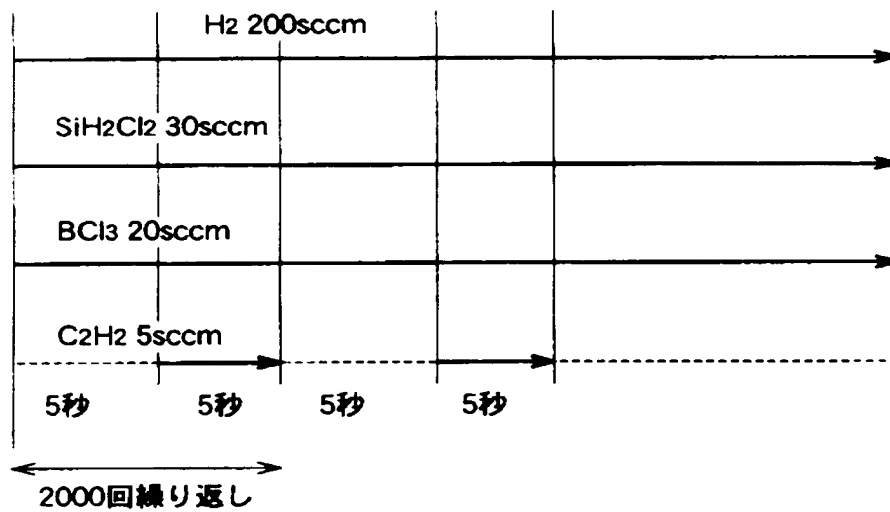


【図 4】

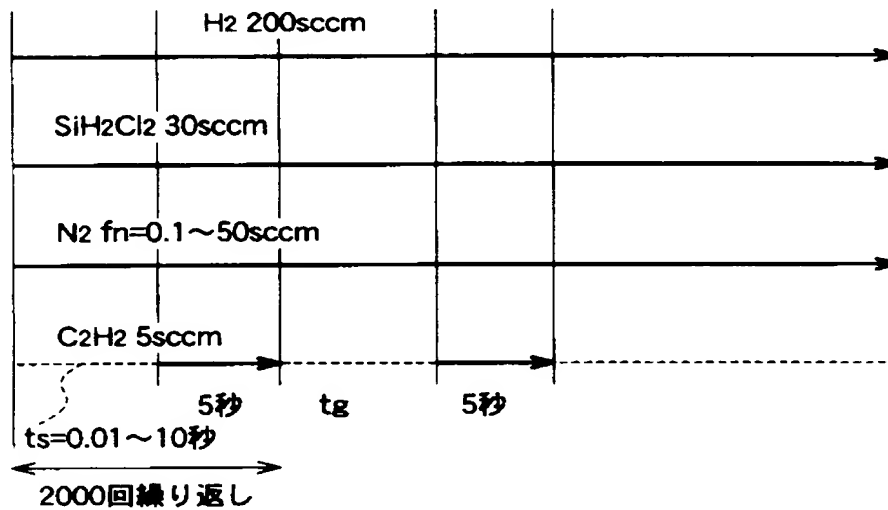




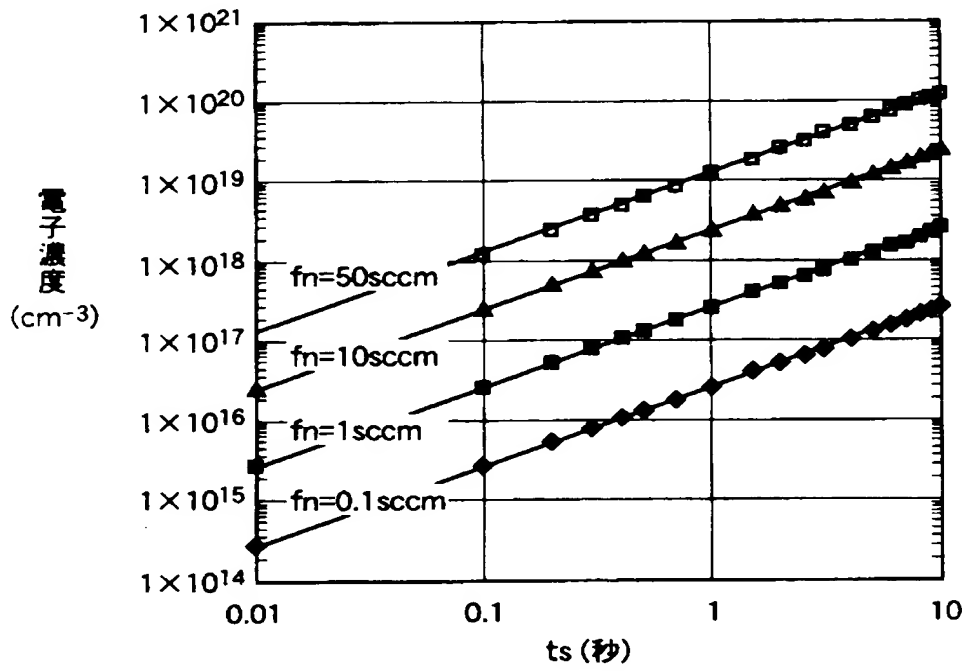
【図 5】



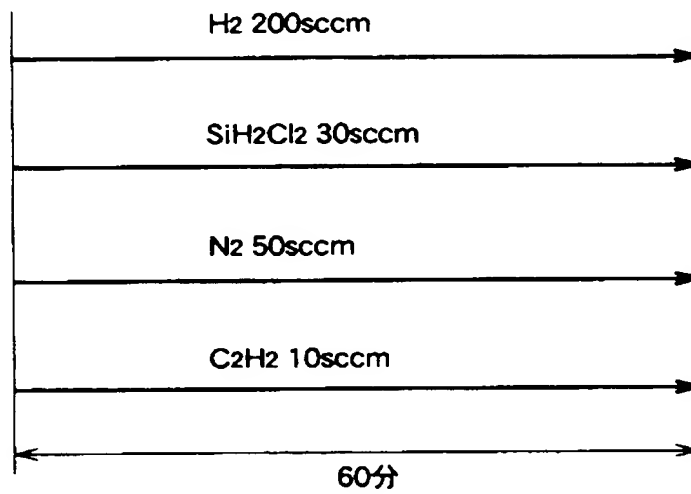
【図 6】



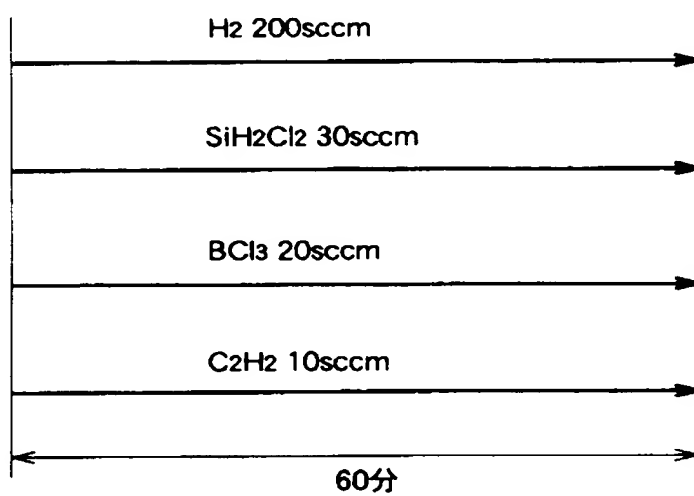
【図 7】



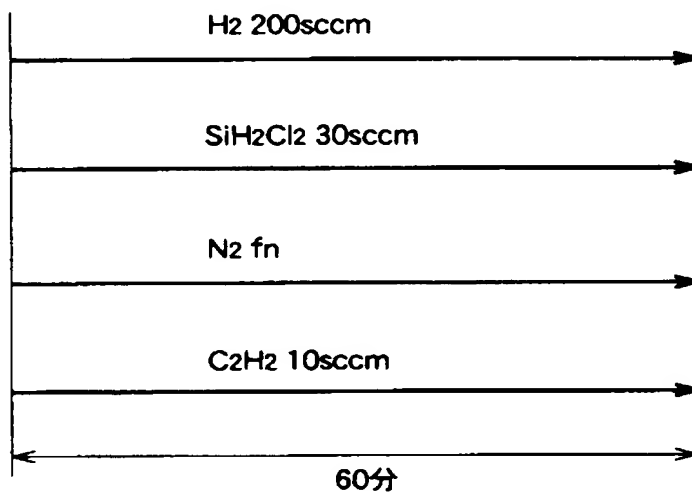
【図 8】



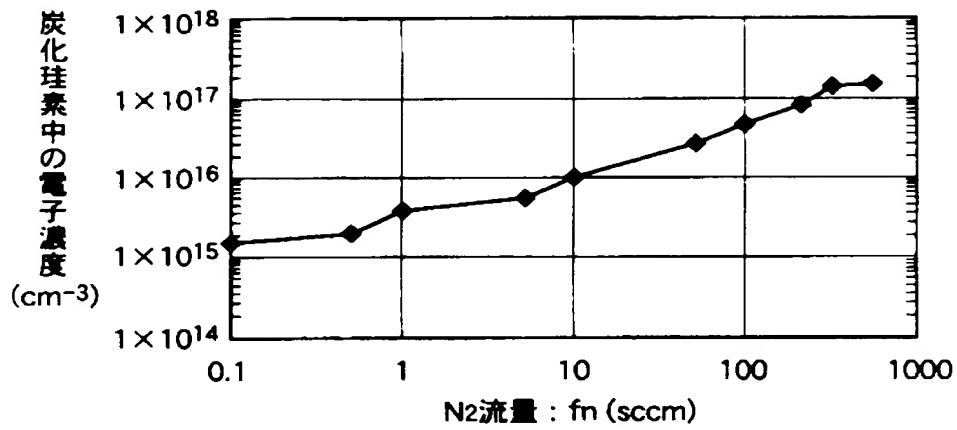
【図 9】



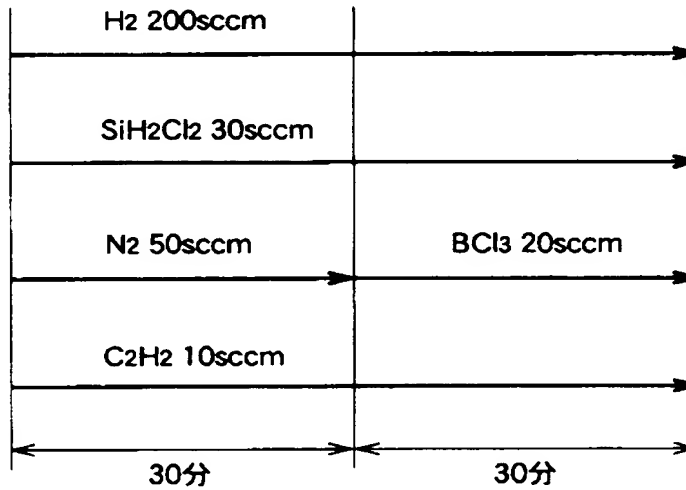
【図 1 0】



【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不純物源や不純物濃度に対する制限もしくは不純物添加範囲の深さ制限等を受けること無く、高い制御性のもとで不純物添加をおこないつつ、十分な生産性のもとで製造を可能とする炭化珪素製造方法、炭化珪素及び半導体装置を提供する。

【解決手段】 CVD装置10内のプレート3上に単結晶珪素基板4を設置し、加熱手段5によって1200℃に加熱し、成膜室1内を $H_2$ ガス雰囲気にし、次いで、 $SiH_2Cl_2$ ガスを5秒間供給し（珪素層の形成）、次に、 $SiH_2Cl_2$ ガスを止めて $N_2$ ガスを5秒間供給し（珪素層へのN（ドナー）添加）、次いで、 $N_2$ ガスを止めて $C_2H_2$ ガスを5秒間供給する（N添加された珪素層の炭化）という、工程からなる単位工程を2000回繰り返して、基板4（珪素基板）上にエピタキシャル成長によって立方晶炭化珪素膜を形成する。

【選択図】 図1

特 2 0 0 0 - 2 4 2 1 7 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 4 2 1 7 1
受付番号	5 0 0 0 1 0 2 0 6 5 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 8 月 1 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 12 年 8 月 10 日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
氏 名 ホーヤ株式会社